



PCT/EP200 4 / 0 0 7 7 1 9

EP 0 4 / 7 7 1 9

REC'D 13 SEP 2004	
WIPO	PCT

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigeühr € 18,00
Schriftengeühr € 78,00

Aktenzeichen A 1159/2003

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Surface Specialties Austria GmbH
in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175
(Steiermark),**

am **23. Juli 2003** eine Patentanmeldung betreffend

**"Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als
Dispergiermittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt
Wien, am 24. Juni 2004

Der Präsident:

i. A.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(e) OR (b)



HRNCIR
Fachoberinspektor

A1159/2003

(51) IPC:

02050000

Urtext

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: Surface Specialties Austria GmbH Wemdorf (AT)
(54)	Titel der Anmeldung: Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiermittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung):
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22) (21) **Anmeldetag, Aktenzeichen:**

2003 07 23,

(60) **Abhängigkeit:**

(42) **Beginn der Patentdauer:**

Längste mögliche Dauer:

(45) **Ausgabetag:**

(56) **Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:**

Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiernmittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiernmittel für Pigmentkonzentrate.

10

Dispergiernmittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate sind häufig abgeleitet von Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Epoxid-Amin-Addukten oder enthalten Polyäthylenglykol-Segmente. Diese bekannten Dispergiernmittel haben den Nachteil, daß sie aufgrund ihrer ionischen oder ionogenen Struktur bzw. durch die Polyäthylenglykol-Strukturen sehr hydrophil sind und so die Wasserfestigkeit und den Korrosionsschutz der Beschichtungen negativ beeinflussen. Insbesondere in Mischung mit lufttrocknenden Alkydharz-Systemen zeigt sich eine Unverträglichkeit, die nur zu matten, nicht glänzenden Beschichtungen führt.

15

20

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Dispergiernmittel bereitzustellen, das sich mit wasserverdünnbaren Bindemitteln formulieren läßt und Beschichtungen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz ergibt.

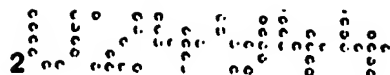
25

Es wurde gefunden, daß nach Neutralisation wasserverdünnbare, Säuregruppen enthaltende Polymere, die durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** und Hydroxylgruppen enthaltenden hydrophoben Polyestern **B** erhältlich sind, sich besonders gut zur Dispergierung von Pigmentmischungen eignen, die in Beschichtungen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz eingesetzt werden.

30

35

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen **AB** als Dispergiernmittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweisen und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus - Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern **B** mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente **A** in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze **AB** 30 % bis 90 % und der der Komponente **B** 70 % bis 10 % beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.



Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

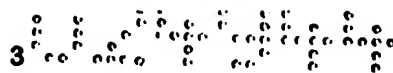
Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Geeignete Komponenten **A** sind Säuregruppen enthaltende Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl des Copolymerisats von 30 mg/g bis 240 mg/g. Derartige Säuregruppen enthaltende Polymere des Acrylat-Copolymerisat-Typs werden beispielsweise in der EP-A 0 496 079 und in der EP-A 0 295 403 beschrieben.

Bevorzugt werden solche Copolymerisate hergestellt, indem mindestens eines der eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren, nämlich **A1**, mindestens eine Säuregruppe, bevorzugt eine Carboxylgruppe, trägt. Eines oder mehrere dieser Monomeren **A1** werden mit einem oder mehreren Monomeren **A2**, die frei von Säuregruppen sind, gemeinsam polymerisiert. Es ist auch möglich, während der Polymerisation die Zusammensetzung der Monomerenmischung zu verändern. Durch geeignete Wahl der Art und Menge der Monomeren läßt sich die gewünschte Säurezahl leicht einstellen.

Bevorzugt setzt man als Säuregruppen enthaltende Monomere α,β -ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Monoalkylester von α, β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ein. Es ist auch möglich, olefinisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Dihydromuconsäure in unveresterter Form einzusetzen. Geeignete α,β -ungesättigte Carbonsäuren sind Acryl- und Methacrylsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Vinyllessigsäure, 3-Propylacrylsäure und 2-Octensäure. Geeignete Monoalkylester von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren sind Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl- und Monobutylester wie Monomethylmaleinat, Monäthylfumarat, Mesaconsäuremonobutylester und trans-3-Hexendisäuremonopropylester. Bevorzugt werden diese Säuregruppen-haltigen Monomeren in Massenanteilen von 10 % bis 33 %, bezogen auf die Masse der Monomerenmischung, eingesetzt.

Die Monomeren **A2**, die frei von Säuregruppen sind, sind ausgewählt aus den Alkylestern einbasiger α,β -ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in



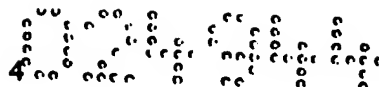
der Säurekomponente und 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkomponente; den Dialkylestern von α,β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Säurekomponente und 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkomponente; den Nitrilen der genannten Säuren; den Hydroxyalkylestern der genannten einbasigen α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Säurekomponente und 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Hydroxyalkylkomponente, wobei auch Oligo-oxyalkylenglykolmonoester mit einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von 2 bis 50 eingeschlossen sind, deren Alkylengruppen aus den Äthylen- und 1,2-Propylengruppen sowie deren Mischungen ausgewählt sind; den Vinylaromaten wie Styrol und Vinyltoluol sowie den Vinylestern gesättigter aliphatischer linearer und verzweigter Monocarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylversat. Die Monomeren **A2** werden in Massenanteilen von 67 % bis 90 %, bezogen auf die Masse der Monomerenmischung aus **A1** und **A2** eingesetzt.

Gegebenenfalls können auch als weitere Monomere **A3** einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit 14 bis 30 Kohlenstoffatomen oder deren Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Monomeren **A3** sind Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinensäure sowie Mischungen solcher Säuren wie Saflorölfettsäure, Sojaölfettsäure, Leinsamenölfettsäure, Baumwollsaamenölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure und Tallölfettsäure sowie deren Ester. Der Massenanteil dieser Monomeren **A3** in der Monomermischung aus **A1**, **A2** und **A3** beträgt dann 0 % bis 50 %.

Die Polymerisation der Monomerenmischung erfolgt nach den bekannten Methoden, vorzugsweise durch radikalisch ausgelöste Polymerisation. Als Initiatoren können die bekannten Peroxide, Persäuren und deren Derivate, Azoverbindungen sowie auch die als Redox-Katalysatoren bekannten Paare von Oxidations- und Reduktionsmitteln, auch gemeinsam mit Salzen von Übergangsmetallen wie Eisen, Cer oder Mangan eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Lösung, Emulsion oder auch in Masse erfolgen.

Die ebenfalls als Komponente A geeigneten dimerisierten und oligomerisierten ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren werden durch Di- oder Oligomerisation von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen gewonnen. Bevorzugt sind die durch Katalyse mit Metalloxiden gewonnenen Gemische von linearen verzweigten und cyclischen Di- und Trimerisaten von ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 24, besonders auch mit 18 Kohlenstoffatomen.

Als Komponente B eignen sich Hydroxylgruppen enthaltende Polyester mit einer



Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse von 500 g/mol bis 5000 g/mol, bevorzugt 1000 g/mol bis 3000 g/mol. Derartige Polyester **B** sind erhältlich durch Kondensation aus

- B1** zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und/oder 1,2-Epoxiden mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
- B2** ein- oder zweibasigen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Anstelle oder im Gemisch mit den genannten Komponenten **B1** und **B2** können auch ihre reaktiven Derivate (Ester, Anhydride etc.) eingesetzt werden.

Dabei kann ein Stoffmengenanteil von bis zu 10 % der Komponente **B1** ersetzt sein durch drei- oder höherwertige aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Alkohole mit drei bis 20 Kohlenstoffatomen. Ebenso kann ein Stoffmengenanteil von bis zu 10 % der Komponente **B2** ersetzt sein durch eine drei- oder mehrbasige aliphatische oder aromatische Carbonsäure. Die Polyester können auch unter Mitverwendung von Massenanteilen von bis zu 15 % von Hydroxycarbonsäuren **B3** kondensiert werden, die jeweils mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen.

Als Alkohole **B1** können beispielsweise bevorzugt Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 3,4-Diäthyl-3,4-hexandiol und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan jeweils einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Glykol, Neopentylglykol und 1,2-Propylenglykol.

Als zweibasige Carbonsäuren **B2** werden bevorzugt Adipinsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, Sulfonyldibenzoesäure, Diphenylätherdicarbonsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren eingesetzt, sowie dimere Fettsäuren, die durch katalysierte Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren (z.B. Tallöl-Fettsäure) als Gemisch aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren gewonnen werden. Auch ein- oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure oder Sorbinsäure können eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Adipinsäure, Maleinsäure und die isomeren Phthalsäuren, jeweils einzeln oder im Gemisch. Geeignete einbasige Säuren sind Benzoessäure oder Fettsäuren wie Stearinsäure.

Geeignete Hydroxycarbonsäuren **B3** sind Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Traubensäure, Glykolsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Äpfelsäure. Auch diese Komponente kann Mischungen mehrerer der geeigneten Stoffe enthalten.

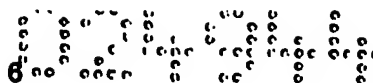
Die Polyester werden in bekannter Weise durch Polykondensation der Edukte **B1** bis **B3** oder ihrer esterbildenden Derivate (wie Methylester oder Halogenide oder Anhydride der Säuren oder Acetate der Alkohole) in Masse oder in Lösung erhalten. Zur Beschleunigung der Reaktion können die bekannten Umesterungs-Katalysatoren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Harze **AB** sind erhältlich durch Umsetzung der Komponenten **A** und **B** bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 °C bis 220 °C, vorzugsweise in der Schmelze ohne Zusatz eines Lösungsmittels, wobei jedoch gegebenenfalls ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel in Massenanteilen von bis zu 20 %, bezogen auf die Summe der Massen der Komponenten **A** und **B** sowie des Lösungsmittels, zugegeben werden kann. Die Umsetzung wird solange vorgenommen, bis die Säurezahl des Kondensationsprodukts aus **A** und **B** einen Wert von 20 mg/g bis 180 mg/g erreicht hat. Bei der Kondensationsreaktion werden geringe Mengen an Wasser gebildet, die bei der Reaktionstemperatur entweichen. Man kann das Wasser bevorzugt auch durch azeotrope Destillation entfernen, indem ein Lösungsmittel eingesetzt wird, das nicht mit Wasser mischbar ist und mit Wasser ein Azeotrop bildet.

Die so hergestellten Harze **AB** werden, gegebenenfalls nach Zugabe von geringen Mengen eines wasserverdünnbaren Lösungsmittels, mit wäßrigen Alkalien, bevorzugt Ammoniaklösungen oder Aminen, neutralisiert. Die Menge an Alkalien wird dabei so gewählt, daß mindestens die Hälfte der Säuregruppen des Harzes neutralisiert ist. Bevorzugt wird jedoch vollständig neutralisiert. Anschließend wird auf einen Festkörper-Massenanteil von bevorzugt 20 % bis 60 %, besonders bevorzugt von 30 % bis 50 %, durch Zugabe von Wasser weiter verdünnt. Es ist auch möglich, die Konzentration des Neutralisationsmittels so einzustellen, daß Verdünnung und Neutralisation gleichzeitig vorgenommen werden. Man erhält so eine wäßrige Lösung oder Dispersion des neutralisierten Harzes.

Die erfindungsgemäß hergestellten Harze **AB** sind nach Neutralisation wasserverdünnbar. Sie sind ausgezeichnet geeignet als Dispergiernittel zur Herstellung von lösungsmittelarmen und lösungsmittelfreien Pigmentpasten. Sie weisen ein hohes Pigmentbindevermögen auf, sind lagerstabil und verändern in den daraus hergestellten Pigmentpasten ihre Viskosität während der Lagerung nicht oder nicht wesentlich. Diese Pigmentpasten lassen sich leicht in wäßrige Bindemittel einarbeiten. Gegenüber direkt pigmentierten Lacken zeigt sich keine negative Beeinflussung der Lackeigenschaften.

Je nach Art des eingesetzten Pigments lassen sich mit den erfindungsgemäß verwendeten Harzen Pigment-Konzentrate herstellen, die im Fall von anorganischen Pigmenten in 100 g des Pigment-Konzentrats 40 g bis 70 g Pigment, 5 g bis 20 g des Kondensationsharzes,



gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels enthalten; im Fall von organischen Pigmenten enthalten 100 g des Pigment-Konzentrats 20 g bis 40 g des Pigments, 5 g bis 40 g des Kondensationsharzes sowie gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels; bei Ruß-haltigen Pigment-Konzentraten ist die Zusammensetzung auf 100 g des Konzentrats vorteilhafterweise 15 g bis 30 g Ruß, 10 g bis 30 g des Kondensationsharzes, gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels. Dabei wird jeweils durch Zugabe von Wasser auf die Gesamtmasse von 100 g ergänzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. "Teile" sind stets Massenteile. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung.

Beispiele

1 Herstellung der Copolymerisate AI bis AIV und der Polyester BV und BVI

1.1 Herstellung des Copolymerisats AI

30 Teile Leinölfettsäure und 5 Teile Xylol wurden auf 135 °C bis 140 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb 6 bis 8 Stunden gleichzeitig eine Mischung aus 32 Teilen Isobutylmethacrylat, 6 Teilen tert.-Butylperbenzoat, 1 Teil Dibenzoylperoxid (50 %ig auf Dicyclohexylphthalat als Träger) und 5 Teilen Xylol gleichmäßig zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur beibehalten, bis eine Rückstandsbestimmung einen mindestens 95 %igen Polymerisationsumsatz ergab. Das Copolymerisat wies eine Säurezahl von 209 mg/g und einen Staudinger-Index (in Dimethylformamid als Lösungsmittel) von 5,5 cm³/g auf.

1.2 Herstellung der Copolymerisate AII bis AIV

Die Copolymerisate AII bis AIV wurden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation in Isopropanol entsprechend einem berechneten Festkörper-Massenanteil von 50 % hergestellt. Die Mengenverhältnisse der eingesetzten Monomeren und die Kennzahlen der erhaltenen Copolymerisate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Copolymerisate

		Copolymerisat A			
		AI	AII	AIII	AIV
(A2)	Äthylacrylat	-	-	-	25
	Butylacrylat	-	-	-	30
	2-Äthylhexylacrylat	-	25	30	-
	Methylmethacrylat	-	-	-	30
	Isobutylmethacrylat	32	18	27	-
	Styrol	-	26	18,5	-
	Vinyltoluol	6	-	-	-
(A1)	Acrylsäure	-	31	-	15
	Methacrylsäure	21	-	24,5	-
(A3)	Leinölfettsäure	41	-	-	-
	Säurezahl in mg/g	209	241	160	117

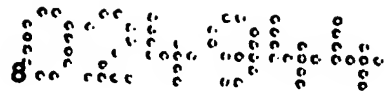
Die bei den eingesetzten Stoffen angegebenen Zahlen sind Massenanteile in %, die sich jeweils auf 100 % ergänzen.

1.3 Herstellung der Polyester BV und BVI (Komponente B)

Durch Azeotropkondensation unter Zusatz von ca. 50 g Toluol als Schleppmittel wurden die Polyester BV und BVI hergestellt. Die Kondensation wurde solange durchgeführt, bis die Säurezahl unter 5 mg/g gesunken war. Die Zusammensetzung der Polyester (zur Polykondensation eingesetzte Massen in g) ergibt sich aus der Tabelle 2.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Polyester

	Polyester BV	Polyester BVI
Trimethylolpropan	118,0	118,0
Neopentylglykol	13,6	13,6
Phthalsäureanhydrid	-	391,0
Adipinsäure	100,0	-
Leinölfettsäure	196,0	-
Cardura E 10	-	600,0
Hydroxylzahl in mg/g	93,0	112,0



2 Herstellung der Kondensationsharze (Dispergiermittel D1 bis D7)

Beispiele 2.1 bis 2.7

Die Copolymerisate A und die Polyester B wurden in den Mengenverhältnissen gemäß der Tabelle 3 in ein geeignetes Reaktionsgefäß gefüllt. Der Ansatz wurde unter Rühren allmählich auf eine Kreislauftemperatur von 200 °C gebracht und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die angegebene Säurezahl erreicht war. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Ansatz mit Äthylenglykolmonobutyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von 87 % eingestellt und bei 50 °C unter Zugabe von N,N-Dimethyläthanolamin in Wasser emulgiert. Die Amin- und Wassermenge wurde so gewählt, daß ein pH-Wert der Emulsion von 8,2 bis 8,8 und ein Festkörper-Massenanteil von 35 % resultierte. Die Lösungen der so hergestellten Dispergiermittel waren milchige bis transparente Flüssigkeiten.

Tabelle 3 Herstellung der Kondensationsharze AB

(alle Mengenangaben sind Massenanteile der Komponenten im Feststoff, die Summe ist 100 %)

Beispiel	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
Dispergiermittel	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Copolymerisat A	AI 60	AII 50	AIII 90	AIV 80	AI 70	AII 65	AIV 75
Polyester B	BV 40	BVI 50	BV 10	BVI 20	BVI 30	BV 35	BV 25
Säurezahl in mg/g	91	68	135	73	115	126	68

3 Lacktechnische Prüfung der Kondensationsprodukte als Dispergiermittel für Pigmente

Gemäß den Angaben in Tabelle 4 wurden die angegebenen Mengen der jeweiligen Pigmente in der folgenden Dispergiermittelzubereitung auf einer Perlmühle dispergiert und anschließend einer Prüfung ihrer Lagerfähigkeit unterworfen.

250,0 Teile Dispergiermittel aus den angegebenen Beispielen, 35 %ig in Wasser
22,0 Teile Additol® VXW 6374 (Netzmittel)
4,0 Teile Additol® VXW 4973 (Entschäumer)

77,0 Teile Wasser

353,0 Teile Pigmentpasten-Zubereitung

5

Tabelle 4 Pigmentpasten

Pigment	Dispergier mittel	Pigment (Teile)	Viskosität nach 1 Tag in mPa's	Viskosität nach 1 Monat in mPa's	Lager- test
P1 ® Hostapermgelb H4G	D1	88,0	580	460	I.O.
P2 ® Novopermorange HL70	D2	80,0	504	920	I.O.
P3 ® Hostaperm rosa E	D3	40,0	500	560	I.O.
P4 ® Hostaperm grün 8 G	D4	80,0	595	616	I.O.
P5 ® KRONOS 2310	D1	260,0	1030	1320	I.O.
P6 ® Bayferrox 130BM	D6	260,0	1100	1580	I.Bs.
P7 ® Printex U	D7	30,0	207	230	I.O.
P8 ® Pallotol gelb L2140 HD	D5	80,0	580	710	I.O.
P9 ® Pallotol rot L3910 HD	D2	80,0	530	503	I.O.
P10 ® Hellogengrün L8730	D4	50,0	280	296	I.O.

Pigment der Fa. Clariant Deutschland GmbH (1-4)

Pigment der Fa. Kronos Titan (5)

Pigment der Fa. Bayer AG (6)

Pigment der Fa. Degussa AG (7)

Pigment der Fa. BASF AG (8-10)

Lagertest: Lagerung bei Raumtemperatur während 3 Monaten

I.O.: In Ordnung; I.Bs.: leichter Bodensatz

Es läßt sich erkennen, daß die mit den erfindungsgemäßen Dispergiermitteln hergestellten Pasten lagerstabil sind und ein hohes Pigment-Bindevermögen aufweisen.

4 Lackprüfung

Mit der Pigmentpaste P2 und der Pigmentpaste P5 wurden mit unterschiedlichen wäßrigen Bindemitteln in dem in Tabelle 5 angegebenen Verhältnis der Masse des Pigments (m_P) zur Masse des Bindemittels (m_B) Lacke hergestellt.

Tabelle 5 Lacke

Lack Nr.	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Bindemittel	a	b	c	d	b	a
Pigmentpaste	P5	P5	P2	P5	P2	P2
m_P / m_B	1 : 1	1 : 1	0,2 : 1	1 : 1	0,2 : 1	0,2 : 1

5 Bindemittel a ist ein oxidativ trocknendes, acrylmodifiziertes Alkydharz in wässriger Emulsionsform (@Resydrol AY 586 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel b ist ein oxidativ trocknendes, ammoniakneutralisiertes Acryl-Alkyd-Hybridsystem in wässriger Emulsionsform (@ Resydrol VAY 6278 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel c ist ein epoxidharzmodifiziertes, nicht trocknendes Alkydharz, das nach Neutralisation mit Amin wasserverdünnbar ist (@Resydrol AX 246 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel d ist eine hydroxyfunktionelle, aminneutralisierte Acrylharzemulsion für 2K-Polyurethansysteme (@Macrynal VSM 6285w, Surface Specialties Austria GmbH),

Mit diesen Lacken wurden Stahlplatten in einer Naßfilmdicke von 150 µm beschichtet.

An den Testplatten der oxidativ trocknenden Lacke wurden Glanz und Schleier mit einem Gonioreflektometer der Fa. BYK nach 48 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur (RT, 23 °C) bestimmt, die Pendelhärte nach König (DIN 53157) nach ein- bzw. siebentägiger Lagerung bei Raumtemperatur nach Applikation. Die mechanische Beständigkeit der Beschichtungen wurde an einer Trockenschichtdicke von 30 bis 35 µm nach 7 Tagen Lagerung bei RT durch Tiefungsprüfung nach DIN EN ISO 1520 und durch Schlagprüfung nach ASTM D.2794 beurteilt.

Die Testplatten auf Basis der Einbrenntype (@Resydrol AX 246) wurden nach der Applikation 10 Minuten abgelüftet, 10 Minuten bei 80 °C getrocknet und dann 20 Minuten bei 130 °C eingebrannt. Eine Stunde nach dem Einbrennen wurden die Prüfungen durchgeführt.

Die Testplatten auf Basis der 2K-Polyurethantype (@Macrynal VSM 6285w) wurden nach

der Applikation 10 Minuten abgelüftet und dann 30 Minuten bei 80 °C forciert getrocknet. Am nächsten Tag wurden die Prüfungen durchgeführt.

Als Vergleich wurde jeweils eine Stahlplatte benutzt, die mit einem direkt pigmentierten Vergleichslack V1 bis V5 (ohne Dispergiermittel) desselben Bindemittels beschichtet war. Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Lackprüfung

Prüflack	Glanz (20°)	Schleier	Pendelhärte in s		mechanischer Test
			nach 1 d	nach 7 d	
L1	72	2,16	24	38	0
V1	66	2,22	24	38	
L2	59	2,16	34	34	0
V2	54	2,12	30	34	
L3*	61	2,34	126	nicht bestimmt	+
V3*	52	2,38	139	nicht bestimmt	
L4	82	2,09	138	136	0
V4	81	2,14	146	146	
L5	89	2,68	36	36	0
V5	88	2,59	40	39	

- 0: kein Unterschied zwischen den L- und V-Proben
 +: L-Probe ist bis zu 10 % besser im Test als V-Probe
 ++: L-Probe ist über 10 % besser im Test als V-Probe
 -: L-Probe ist bis zu 10 % schlechter im Test als V-Probe
 --: L-Probe ist über 10 % schlechter im Test als V-Probe

Prüfung der Korrosionsfestigkeit

Die Überprüfung der Korrosionsfestigkeit wurde durch Wasserlagerung bei 40 °C nach ISO 2812 T2, durch die Feuchtschrankbeständigkeit (Tropentest) nach DIN 53210 und durch den Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 7253 in einer Korrosionsschutzgrundierung durchgeführt, basierend auf einer wässrigen Epoxid-Acrylharz-Hybrid-Emulsion (® Resydrol VAX 6267 w, Surface Specialties Austria GmbH).

Durchführung: Zur Pigmentmischung des Mahlansatzes wurde die erforderliche Menge des Dispergiermittels zugegeben, um eine gut mahlbare Konsistenz der Paste zu erreichen. Soweit es erforderlich war wurde durch Zugabe von weiterem Wasser die Viskosität eingestellt. Die pigmenthaltige Mischung wurde 30 Minuten in einem Dissolver dispergiert,

danach wurde die Grundierungszubereitung mit dem Auflackgemisch komplettiert, 10 Minuten homogenisiert und falls erforderlich mit einer weiteren Menge an Wasser auf eine Viskosität von 80 mPa's bis 120 mPa's eingestellt.

Tabelle 7 Lackformullerung für den Korrosionstest

Mahlansatz:

Wasser	10 Teile	
Dispergiermittel	siehe unten	
®Bayferrox 130 FS	12,6 Teile	Pigment 1)
®Heucophos ZPZ	38,1 Teile	Aktivpigment 2)
®Setacarb OG	27,7 Teile	Pigment 3)
®Talkum AT extra	17,8 Teile	Pigment 4)
®Additol XW 372	0,75 Teile	Entschäumer 5)

Auflackgemisch:

®Additol VXW 6388	0,8 Teile	PU-Verdicker 5)
®Resydrol VAX 6267	217,5 Teile	5)

Hersteller:

1) Bayer AG, 2) Heubach, 3) Omya GmbH, 4) Norwegian Talc, 5) Surface Specialties Austria GmbH

Geprüfte Dispergiermittel:

Das erfindungsgemäße Dispergiermittel D1 (20 Teile, 35 %ig) aus Beispiel 2.1 wurde zur Prüfung herangezogen.

Zum Vergleich V1 wird direkt im Bindemittel (70 Teile, 40 %ig) angerieben, wobei die Dispergierung auf einer Perlmühle (Dauer 1 Stunde) durchgeführt wird um ein ausreichendes Dispergierergebnis zu erzielen.

Der **Vergleich V2** ist ein anionisches Dispergiermittel auf Acrylatbasis (10 Teile, 35 %ig; ®Orotan 681, Fa. Rohm & Haas).

Der **Vergleich V3** ist ein polyäthermodifiziertes Dispergiermittel (8,8 Teile, 40 %ig, ®Byk 190, Fa. Byk)

Für die Wasserlagerung und den Feuchtschranktest werden 150 µm Naßfilm auf EC-Bonderblechen aufgezogen, die Trocknungszeit vor der Wasserlagerung betrug 24 Stunden, der Feuchtschranktest wurde nach einer Trocknungszeit von 1 Woche durchgeführt. Für den Salzsprühtest (DIN EN ISO 7253) wurde die Grundierung auf ein beschichtetes EC-Bonderblech appliziert und nach einer Trocknung von 1 Woche mit einem Kreuzschnitt versehen und geprüft.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Ergebnisse des Korrosionstests

Probe	Wasserlagerung	Feuchtschranktest	Salzsprühtest
Beispiel B1	++	++	+
Vergleich V1	0	0	0
Vergleich V2	--	-	0
Vergleich V3	-	--	-

Bewertungsschema:

- 0: kein Unterschied zwischen Probe und V1-Proben
- +: Probe ist bis zu 10 % besser im Test als V1-Probe
- ++: Probe ist über 10 % besser im Test als V1-Probe
- : Probe ist bis zu 10 % schlechter im Test als V1-Probe
- : Probe ist über 10 % schlechter im Test als V1-Probe

Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, daß es möglich ist, mit den erfindungsgemäßen Dispergiernmittel eine Reihe verschiedenster lösemittelarmer Pigmentpasten herzustellen und mit ausgezeichnetem Ergebnis korrosionsfeste Lacke zu pigmentieren, ohne das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Lacke negativ zu beeinflussen.

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen **AB** als Dispergiernmittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweisen und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern **B** mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente **A** in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze **AB** 30 % bis 90 % und der der Komponente **B** 70 % bis 10 % beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuregruppen enthaltende Komponente **A** ein Copolymerisat eingesetzt wird, das durch gemeinsame Polymerisation von Säuregruppen enthaltenden Monomeren **A1** und ungesättigten Monomeren **A2** ohne Säuregruppen erhältlich ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren **A1** ausgewählt sind aus alpha, beta-ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen und Monoalkylestern von alpha, beta- ungesättigten Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.
4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenanteil der Monomeren **A1** in der Mischung aus den Monomeren **A1** und **A2** 10 % bis 33 % beträgt.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester **B** Polykondensate sind aus zweiwertigen aliphatischen Alkoholen **B1** und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren **B2**.
6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsharze **AB** vor dem Vermischen mit Pigmenten neutralisiert und in Wasser dispergiert werden.
7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsharze **AB** vor dem Vermischen mit Pigmenten neutralisiert und in Wasser dispergiert werden.

sationsharze **AB** mit Pigmenten in einem Massenverhältnis von 30 bis 300 g Pigment zu 100 g des Kondensationsharzes gemischt werden.

Zusammenfassung

Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiernmittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate

5

10

15

Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen **AB** als Dispergiernmittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweisen und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern **B** mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente **A** in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze **AB** 30 % bis 90 % und der der Komponente **B** 70 % bis 10 % beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.